Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i2.421

Электролит для ванадиевых проточных аккумуляторов

Ш.Ч. Искандаров*, Б.М. Абдурахманов, И.Х. Ашуров, У.Ф. Бердиев, Г.М. Хамдамов, Т.К. Турдалиев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 07.03.2023, revised 17.06.2023

* Corresponding author: e-mail: iskandarovshukhrat86@gmail.com, Phone: +998 97 443 05 86

Растущий спрос на электроэнергию сопряжен с увеличением применения возобновляемых источников энергии, которые трудно использовать напрямую из-за зависимости их параметров от природных явлений. Поэтому существует высокий спрос на технологии и аппаратуру для накопления энергии, особенно на проточные ванадиевые аккумуляторы. Однако из-за высокой стоимости пятиокиси ванадия (V_2O_5), который используется в составе электролита этих аккумуляторов, их стоимость также высока. Нами показана возможность вторичного использования в ванадиевых проточных аккумуляторах переработанной V_2O_5, которая ранее использовалась в качестве катализатора в производстве серной кислоты.

Ключевые слова: ванадиевый проточный аккумулятор, пятиокись ванадия, электролит, дифракция рентгеновских лучей, рамановская спектроскопия.

The growing electricity demand is associated with an increase in the use of renewable energy sources, which is difficult to use directly due to the dependence of its parameters on natural phenomena. Therefore, there is a high demand for technologies and equipment for energy storage, especially for vanadium flow batteries. However, due to the high cost of vanadium pentoxide (V_2O_5), which is used in the composition of the electrolyte of these batteries, their cost is also high. We have shown the possibility of reusing recycled V_2O_5 in vanadium flow batteries, which was previously used as a catalyst in the production of sulfuric acid.

Keywords: vanadium flow battery, electrolyte, Raman spectroscopy, vanadium pentoxide, X-ray diffraction.

I. Введение

Спрос на электроэнергию, 80% которой производится сжиганием ископаемых видов топлива, непрерывно растет. Параллельно растет и применение возобновляемых источников энергии (ВИЭ) [1-2]. Но электроэнергия, вырабатываемая ВИЭ из-за зависимости ее параметров от природных явлений требует разработки крупномасштабных технологий и систем ее накопления и хранения [3-4]. Существует два основных типа технологий хранения энергии: механический и химический. Для применения механического метода необходимы большие объемы, в которых с помощью энергии, вырабатываемой ВИЭ, ведут накопление воды или воздуха, использующиеся при пиковых нагрузках на турбины электрогенераторов [5-6]. Поэтому широкое распространение приобрел химический метод, примером которого и иллюстрацией удобного способа хранения больших количеств энергии являются ванадиевые проточные аккумуляторы (VRFB). Достоинства VRFB заключаются в быстроте зарядки и разрядки, экологической безопасности, простоте адаптации и длительном сроке службы [7-8]. На практике в VRFB для изготовления электролита используется пятиокись ванадия (V_2O_5), чистоту которой необходимо обеспечить на уровне 99.99%, столь высокие требования предопределяют и ее высокую стоимость, которая составляет ~30–40% от стоимости самих

аккумуляторов [9-10]. В этой связи возникает, и в данной работе рассматривается, важный практический вопрос, касающийся возможности использования для создания электролита для VRFB переработанной V_2O_5, которая ранее использовалась в качестве катализатора в производстве серной кислоты, а затем была подвергнута стандартной химической очистке, предусматривающей также операцию выщелачивания.

II. Методы и средства исследования

Для определения состава вторичного, очищенного выщелачиванием, порошкообразного сырья использовали сканирующую электронную микроскопию (SEM), реализуемую на электронном микроскопе JSM-IT200. Состав V_2O_5 определяли также с использованием электронно-зондового микро-анализатора JXA-8800R марки Superprobe.

Совершенство структуры частиц порошка V_2O_5 оценивали по рентгенограммам, полученным методом XRD (дифракция рентгеновских лучей) на дифрактометре EMPYREAN PANanalytical, Malvern, Worcestershire, United Kingdom (излучение CuKa, λ=1.54 Å).

Напряжение ускоряющего генератора было ~45 кВ, а ток ~ 40 мА. Рентгеновскую геометрию пучка Брэгга-Брентано варьировали в диапазоне 2θ=7°–90° с постоянной скоростью 0.36 град/мин.

Рамановские спектры были получены на спектрометре InVia при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовали лазер Cobolt CW 532 nm DPSS с длиной волны 532 нм и номинальной энергией 100 мВт·мкм, в дифракционной решетке с периодичностью 1800 лин/мм, а также детектор Renishaw CCD Camera как записывающее устройство.

III. Результаты и обсуждение

На рис. 1(a) показан вид порошка V_2O_5 со средним размером частиц ~500 мкм, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) JSM-IT200.

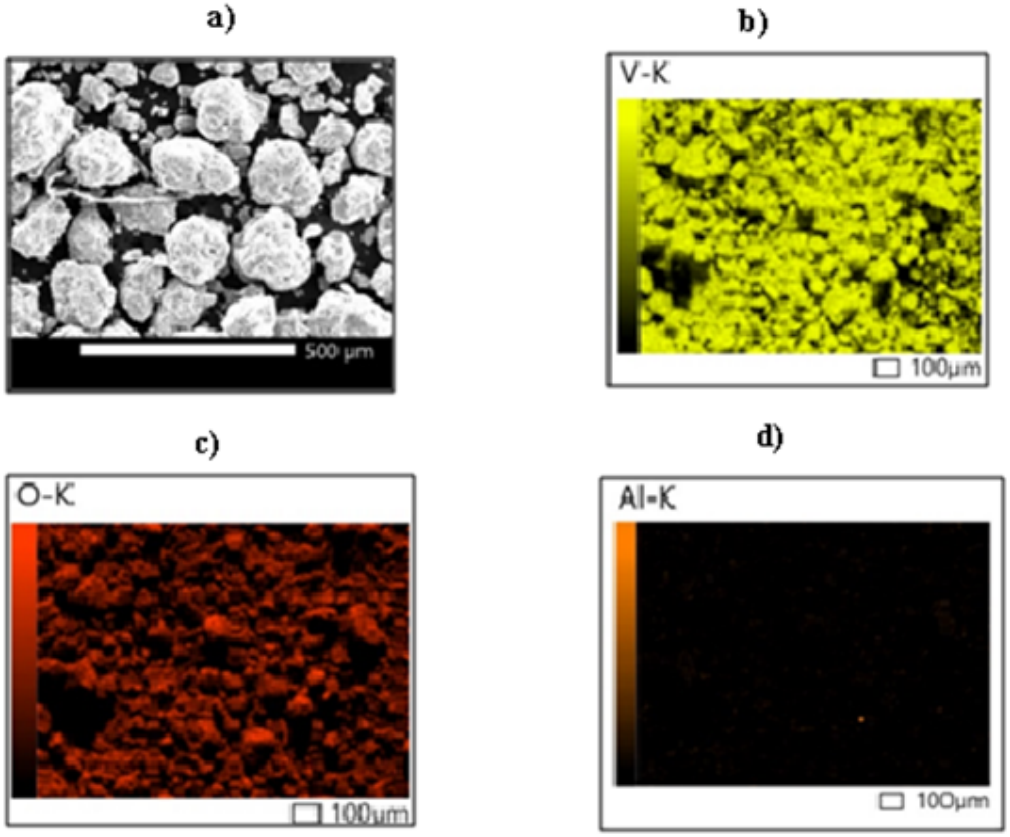


Рисунок 1. SEM-изображения порошка V_2O_5, а также присутствующих в нем в качестве примесей элементов: (a) общее изображение переработанного порошка ванадия V_2O_5; (b) ванадий; (c) кислород, (d) алюминий.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

Из данных рис. 1(b) следует, что ванадий распределен по всей поверхности. Из рис. 1(c) видно, что и кислород распределен по всей поверхности. Численная оценка позволила сделать вывод, что поверхность исследуемых образцов была на 99.6% покрыта кислородом и ванадием.

Для подтверждения правильности интерпретации этих результатов приводится их сопоставление с оценками содержания примесей в этих же образцах V_2O_5 с использованием электронно-зондового микроанализатора JXA-8800R Superprobe.

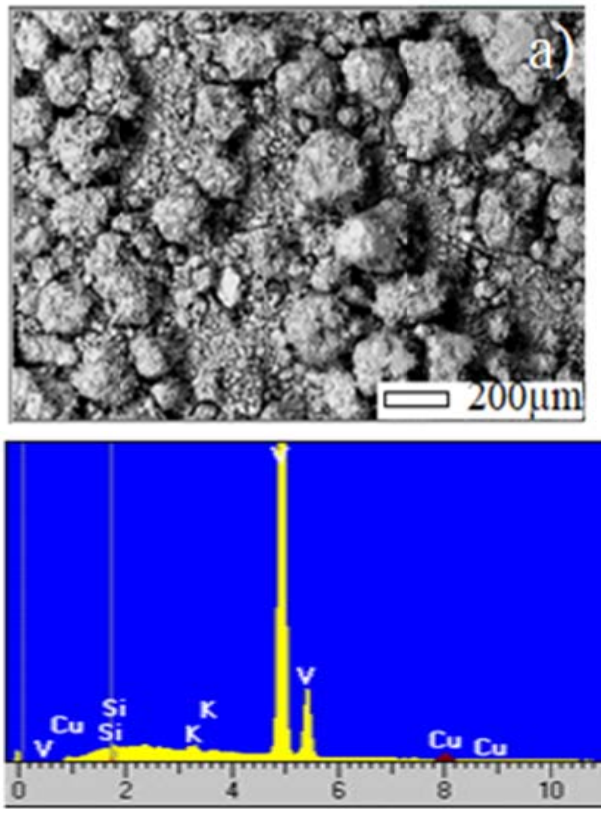


Рисунок 2. Изображение (a) и характеристические пики (b) элементов, определенные с помощью электронно-зондового микроанализатора JXA-8800R Superprobe.

На рис. 2(a) дано изображение порошка V_2O_5 с размером частиц ~200 мкм. Черный цвет обусловлен слоем углерода, предварительно наращенного вакуумно-дуговым методом на поверхности образца для полного поглощения света, идущего от измерительного прибора. На рис. 2(b) показаны характеристические пики примесных элементов, присутствующих в образце. Видно, что ванадию соответствует пик с высокой интенсивностью, так как он является преобладающим элементом. Кроме того, в образце присутствуют медь (Cu), кремний (Si) и калий (K). В табл. 1 приведены численные данные анализа состава переработанного V_2O_5, определенного различными методами.

Таблица 1. Сопоставление результатов анализа порошка V_2O_5 различными методами.

Метод	Элементы и соединения					
Scanning electron microscopy (SEM).	V	O	Si	Al	K	V_2O_5
	33.39	66.22	0.12	0.21	0.05	99.61
JXA – 8800R «Superprobe» (Jeol)	V	O	Si	Cu	K	V_2O_5
	38.65	59.72	0.25	0.98	0.28	98.37

Видно, что перечни обнаруживаемых обоими методами в порошке V_2O_5 элементов идентичны, а разница по содержанию в порошке связана с тем, что стандартная подложка была изготовлена из Al, что и привело к вуалированию истинного результата, касающегося содержания примесей, Чистота самого переработанного порошка V_2O_5 оценена методом SEM на уровне 99.61%, а JXA-8800R Jeol на уровне 98.37%.

Отметим, что разные примеси по-разному влияют на работу проточного аккумулятора. Наибольшее вредное воздействие оказывают примеси Cu и Ni, которые накапливаются на отрицательном электроде во время зарядки, вызывая выделение водорода. В исследуемых образцах есть Cu, но на уровне менее 1%, а Ni вообще не наблюдается. Столь малое содержание Cu позволяет считать, что переработанный порошок V_2O_5 пригоден для использования в качестве основы для электролита проточных аккумуляторов.

Фазовый анализ V_2O_5 проведен с помощью рентгеновского дифрактометра XRD. На рис. 3 приведены дифрактограммы, снятые на исходном переработанном порошке V_2O_5 и после его термообработки при 393 K и 573 K. Дифрактограмма исходного порошка V_2O_5 не имеет явных пиков. Это указывает на то, что структура имеет аморфный характер [11].

Дифрактограмма термообработанного в течение 5 часов на нагревателе SNOL при T=393 K для удаления влаги порошка показана красной линией. Видно, что в результате термообработки,

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

сопровождающейся испарением паров воды, паралельно происходит кристализация, что показывает несколько сформированных пиков: 2θ=14.96; 2θ=20.19; 2θ=26.02; 2θ=30.93; 2θ=44.21; 2θ=47.31; 2θ=50.65 высокой интенсивности, соответсвующих кристаллической структуре оксидов ванадия.

После термообработки образца при 573 К в течение 5 часов был получен порошок V_2O_5 абсолютной кристалличности, фазовая группа Pmmn, ромбическая кристаллическая решетка. При нагреве наблюдалось несколько новых пиков. Например, при углах 2θ=15.32; 2θ=20.19; 2θ=21.66; 2θ=26.07; 2θ=30.98; 2θ=32.37; 2θ=33.26; 2θ=34.21; 2θ=41.17; 2θ=54.51; 2θ=47.26; 2θ=48.65; 2θ=51.17; 2θ=51.99; 2θ=55.56; 2θ=58.89; 2θ=61.02; 2θ=62.07; 2θ=64.54; 2θ=66.06 наблюдались пики порошка V_2O_5. Таким образом, по сравнению с необработанным образцом количество пиков в образцах термообработанных при температурах 393 К и 593 К увеличивается в геометрической прогрессии. Было замечено, что интенсивность пиков-термообработанного образца при 593 К увеличилась в 5 раз по сравнению с необработанным образцом и в 2.8 раза по сравнению с термообработанным образцом при 393 К.

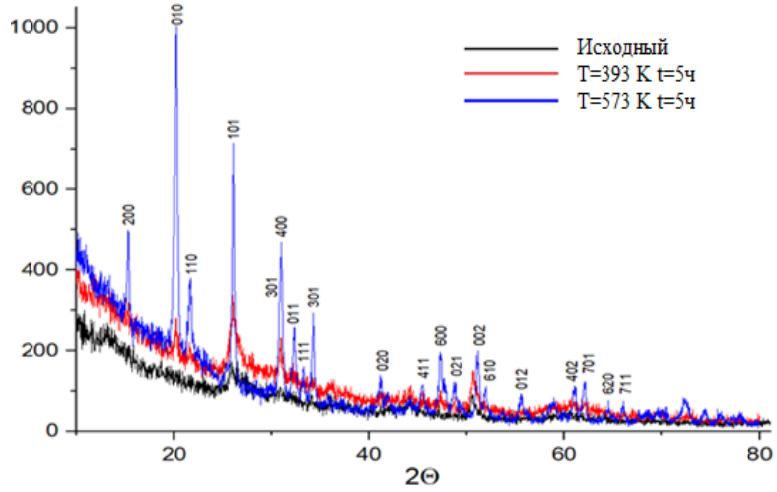


Рисунок 3. Локальные дифрактограммы очищенных порошков V_2O, до и после термообработок при 393 и 573 К.

Молекулярную связь в V_2O_5 исследовали на спектрометре комбинационного рассеяния InVia при комнатной температуре. Спектроскопические измерения комбинационного рассеяния света исследовали по форме и частотному диапазону разрешенных режимов, расположенных в областях высоких и низких волновых чисел ($3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$), соответствующих внутренним и внешним режимам. Внутренние режимы состоят из упругих (валентных) колебаний V-O в диапазоне длин волн 500–1000 $см^{-1}$, а внешние режимы содержат деформационные колебания V-O-V в диапазоне длин волн 100–500 $см^{-1}$. На рис. 4 показан спектр комбинационного рассеяния кристаллического порошка V_2O_5.

Кристаллический порошок V_2O_5 ($3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$) проявляет активные режимы комбинационного рассеяния. Эти пики были

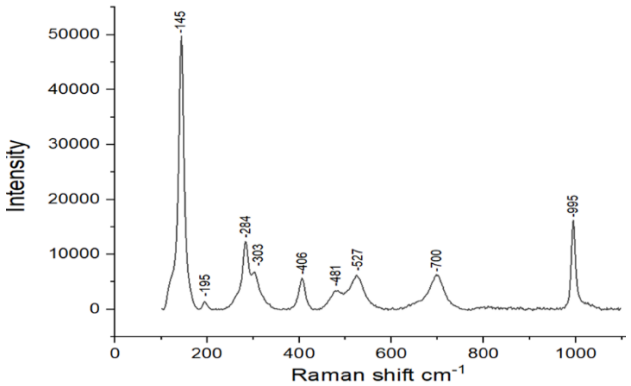


Рисунок 4. Спектр комбинационного рассеяния образца V_2O_5.

идентифицированы для длин волн в диапазонах 145, 195, 284, 303, 406, 481, 527, 700 и 995 $см^{-1}$ соответственно. Пик при 995 $см^{-1}$ характеризует эластичность связи V=O. Другой пик при 700 $см^{-1}$ соответствует упругой моде двухкоор-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

динированного кислорода (V_2-O_V), возникающей из углового кислорода. Третий пик при 527 $см^{-1}$ связан тройным координированием (V_3-O_C). Пик при 406 $см^{-1}$ представляет собой деформационные колебания трехкоординированных связей кислорода (V_3-O_C) и V-O_B-V соответственно. Пик при 284 $см^{-1}$ относится к изгибным колебаниям связи O_C-V-O_B. Показаны еще два пика КР при 145 $см^{-1}$ и 193 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям решетки. Результаты пиковой интенсивности и волнового числа, полученные для микрокристаллических порошков V_2O_5, были подтверждены другими литературными данными [11]. Исходя из этих данных, было установлено, что атомная структура и формы колебаний чистого оксида ванадия такие же, как и у переработанных кристаллов оксида ванадия.

IV. Заключение

Приведенные результаты, полученные с помощью SEM, электронно-зондового микроанализатора, спектрометров комбинационного рассеяния и XRD, показывают, что переработанный порошок V_2O_5 достаточно очищен от примесей, чтобы его можно было вторично использовать в качестве основы для создания электролита в проточных аккумуляторах. Для экспериментального подтверждения этого вывода был приготовлен электролит из вторичного порошка V_2O_5 и испытан на лабораторной модели одноэлементного ванадиевого аккумулятора. Результаты испытаний показали, что разность потенциалов на поверхности электродов размером 50×50 $мм^2$ составила 900 мВ.

Обеспечено выполнение главного условия для использования указанного вторичного сырья в аккумуляторах VRFB. Это условие заключается в том, что в примененном процессе очистки должны быть удалены содержащиеся в отработанных катализаторах тяжелые металлы, а именно, установлено, что определяемые электронно-зондовыми микроанализаторами Superprobe и SEM примесные элементы в переработанном выщелачиванием порошке V_2O_5 не оказывают существенного влияния на качество электролита из-за своего крайне малого содержания в этом ценном вторичном сырье.

С помощью спектров комбинационного рассеяния установлено, что атомная структура и формы колебаний кристаллов переработанного оксида ванадия соответствуют атомной структуре и формам колебаний чистого оксида ванадия.

По сравнению с исходным, взятым непосредственно после химической очистки и не подвергнутым термообработке образцом, в рентгеновских спектрах термообработанных образцов при температурах 393 К и 593 К наблюдается увеличение интенсивности пиков, соответствующих кристаллическому V_2O_5, в 2.8 и 5 раз соответственно.

Итак, возможность вторичного использования V_2O_5 в качестве компонента недорогого электролита для ванадиевых проточных аккумуляторов подтверждена экспериментально.

Переработка отработанных катализаторов важна также с экологической и экономической точек зрения, поскольку извлекаемая из них пятиокись ванадия обладает чистотой 99% и выше [12], что позволяет значительно снизить себестоимость электролитов для аккумуляторов VRFB.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Узбекско-Японскому молодежному инновационному центру за элементный анализ и микрофотографии образцов на SEM JSM-IT200, а также Институту ядерной физики АН РУз за практическую помощь в рентгенофазовом анализе образцов с использованием рентгеновского дифрактометра.

Метаданные

Electrolyte for vanadium flow batteries

Sh.Ch. Iskandarov, B.M. Abdurakhmanov, I.Kh. Ashurov, U.F. Berdiev, G.M. Khamdamov, T.K. Турдалиев

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon road 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The growing electricity demand is associated with an increase in the use of renewable energy sources, which is difficult to use directly due to the dependence of its parameters on natural phenomena. Therefore, there is a high demand for technologies and equipment for energy storage, especially for vanadium flow batteries. However, due to the high cost of vanadium pentoxide (V_2O_5), which is used in the composition of the electrolyte of these batteries, their cost is also high. We have shown the possibility of reusing recycled V_2O_5 in vanadium flow batteries, which was

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

previously used as a catalyst in the production of sulfuric acid.

Keywords: vanadium flow battery, electrolyte, Raman spectroscopy, vanadium pentoxide, X-ray diffraction

Литература (References)

[1] Q. Xu, P. Lan, B. Zhang, Z. Ren, and Y. Yan. Energy Sources **35**, 848-858 (2013).
[2] N.L. Panwara, S.C. Kaushik, Kothari Surendra. Renew Sustain Energy Rev. **15**, 1513-24 (2011).
[3] J. Hicks, N. Ison. Energy Policy **113**, 523-534 (2018).
[4] T. Johansson, K. McCormick, L. Neil, W.C. Turkenburg. Renewable Energy: A Global Review of Technologies (2012). Policies and Markets.. ISBN: 978-1138985124.
[5] E. Moran, M.C. Lopez, N. Moore, N. Müller, D.W. Hyndman. Proceedings of the National Academy of Sciences (USA), **115**, 11891-11898 (2018). doi:10.1073/pnas.1809426115
[6] S. Sabihuddin, A.E. Kiprakis, M.A. Mueller. Energies **8**, 172-216 (2015).
[7] Kh.B. Ashurov, T.K. Turdaliev, B.M. Abdurakhmanov, Sh.CH. Iskandarov. Applied Solar Energy **55**, No.2, 119-125 (2019).
[8] K.J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M.J. Skyllas-Kazacos. Journal of Materials Chemistry A **3**, № 33, 16913–16933 (2015). doi:10.1039/c5ta02613j
[9] R. Dmello, J.D. Milshtein, F.R. Brushett, K.C. Smith. Journal of Power Sources **330**, 261-272 (2016). doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.12
[10] M.-J. Li, W. Zhao, X. Chen, W.-Q. Tao. Appl. Therm. Eng. **114**, 802-814 (2017).
[11] M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna and E.L. Ameziane. Thin Solid Films **265**, 22 (1995); I. Kosacki, M. Massot, M. Balkanski and H.L. Tuller. Mater. Sci. Eng. B **12**, 345 (1992).
[12] H. Mahandra, R. Singh, B. Gupta. Hydrometallurgy 105405 (2020). doi:10.1016/j.hydromet.2020. 105405

Ванадий оқим аккумуляторлари учун электролитлар

Ш.Ч Искандаров, Б.М. Абдурахманов, И.Х. Ашуров, У.Ф. Бердиев, Ғ.М. Хамдамов, Т.К. Турдалиев

ЎзР. ФА Ион-плпзма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Электр энергияга бўлган талабнинг ўсиши, қайта тикланадиган энергия манбаларидан энергия олишга бўлган эҳтиёжни оширмоқда. Қайта тикланадиган энергиядан фойдаланиш табиат ходисаларига боғлиқлиги сабабли улардан бевосита фойдаланишда қийинчилик туғдиради. Шу сабабли катта хажимда энергия сақловчи аккумуляторларга, айниқса ванадий оқим аккумуляторларга талаб юқори. Шу билан бирга ушбу турдаги аккумуляторларнинг электролит таркибида ишлатиладиган тозалига юқори беш оксид ванадийни (V_2O_5) юқори нархи сабабли, шу турдаги технологиялардан кенг фойдаланишга тўсиқ бўлмоқда. Биз ушбу мақолада қайта ишланган яъни илгари сулфат кислота ишлаб чиқаришда катализатор сифатида ишлатилган беш оксиддан, (V_2O_5), ванадий оқим аккумуляторларида электролит сифатида фойдаланиш имконияти кўрсатилган.

Калит сўзлар: ванадий оқим аккумулятор, ванадий беш оксид, электролит, раман спектраскопия, рентген нурлари дифракцияси.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.